

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ФАЗЫ СУЛЬФИДА МЕДИ  $\text{Cu}_x\text{S}$ :  
СИНТЕЗ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ  
СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*Ульянова Е.С., Кожеевникова Н.С., Бакланова И.В., Шалаева Е.В.*

Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

В последние десятилетия наночастицы полупроводниковых сульфидов металлов привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам. Сульфиды меди  $\text{Cu}_x\text{S}$  различной стехиометрии являются полупроводниками р-типа, которые предлагается использовать в качестве материалов с нелинейно-оптическими свойствами третьего порядка и в качестве эффективных оптических материалов для гетеропереходных солнечных элементов. Актуальным представляется развитие низкотемпературных химических методик синтеза нанокристаллических форм сульфидов меди с варьируемой стехиометрией и фазовым составом.

Метод химического осаждения из водных растворов применен для получения нанокристаллических сульфидов меди. В качестве лигандов использовали:  $\text{En}$  (этилендиамин),  $\text{Y}^{4-}$  (трилон Б) и  $\text{NH}_3$ , в качестве сульфидизирующих агентов – сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ , и диамид тиоугольную кислоту  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ . Установлено, что максимальная и близкая к единице степень превращения сульфата меди в сульфид  $\text{Cu}_x\text{S}$  зависит от сульфидизатора, при этом тип используемого лиганда не влияет на полноту протекания реакции. По результатам рентгенофазового анализа, для сульфидизатора  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$  продуктом реакции является однофазный  $\text{CuS}$  (пр. гр.  $\text{P63}/\text{mmc}$ ), для сульфидизатора  $\text{Na}_2\text{S}$  удается получить двухфазный композит на основе  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (пр. гр.  $\text{Fm-3m}$ ) и  $\text{CuS}$ . Уточнение расчетных рентгеновских дифракционных спектров с использованием программы PCW-2.4 показало, что параметры элементарных ячеек синтезированных сульфидов не изменяются по сравнению с параметрами массивных фаз  $\text{CuS}$  и  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , но размеры кристаллитов составляют от 10 до 15 нм.

Ширина запрещенной зоны синтезированных сульфидов меди оценена из спектров оптического поглощения. Установлено, что ширина оптической щели  $\text{CuS}$  варьируется в диапазоне от 1.7 до 2.1 эВ и заметно превышает ширину запрещенной зоны массивного  $\text{CuS}$  ( $E_{g\text{CuS bulk}} = 1.2$  эВ). Наблюдаемый синий сдвиг края полосы поглощения связывается с эффектами фононного конфайнмента [4], благодаря наноразмерному состоянию кристаллитов сульфидных фаз. Обнаружена зависимость ширины оптической щели от присутствия второй фазы в сульфидном композите и от количества примесных кислородсодержащих фаз  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (от 1 до 9 об. %).

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФАНО России (планы НИР ИХТТ УрО РАН № АААА-А16-116122810209-5, АААА-А16-116122810214-9).*